

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-086584

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl.

C07C 69/712

C07D309/12

G03F 7/004

G03F 7/039

(21)Application number : 11-043177

(71)Applicant : HONSHU CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.1999

(72)Inventor : MIYAGI SACHIKO
MASUDA TORU

(30)Priority

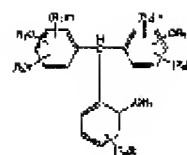
Priority number : 10200737 Priority date : 15.07.1998 Priority country : JP

(54) NEW TRISPENOL ETHERS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new trisphenol ether having high solubility in various polymer substances including a photoresist and an organic solvent, useful as an acid decomposable dissolution inhibitor for a chemical amplification type resist composition.

SOLUTION: This trisphenol ether is shown by formula I (R1 is t-butoxycarbonylmethyl or tetrahydropyranyl; R2 is a 1-4C alkyl; R3 is a 5-6C cycloalkyl; (m) is 0-3, (n) is 0-2 and $0 \leq m+n \leq 3$; (k) is 0 or 1) such as bis(2-methyl-4-t-butoxycarbonylmethoxy-5-cyclohexylphenyl)-methyl-2-t-butoxycarbonylmethoxybenzene. The compound of formula I is obtained, for example, by condensing a hydroxyl group-substituted benzaldehyde derivative of formula II (R4 is a 1-4C alkyl or alkoxy) with a phenol compound of formula III in the presence of an acid catalyst to give a trisphenol compound of formula IV and etherifying the compound.



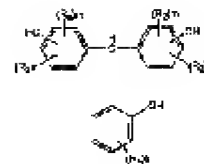
I



II



III



IV

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86584

(P2000-86584A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコト* (参考)
C 0 7 C 69/712		C 0 7 C 69/712	Z
C 0 7 D 309/12		C 0 7 D 309/12	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁)

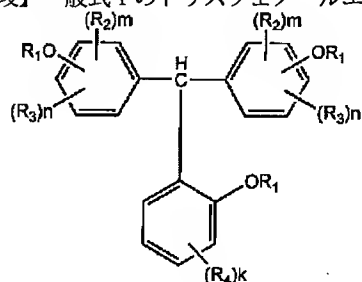
(21) 出願番号	特願平11-43177	(71) 出願人	000243272 本州化学工業株式会社 東京都中央区京橋1丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年2月22日 (1999.2.22)	(72) 発明者	宮城 佐知子 和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-200737	(72) 発明者	増田 透 和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社総合研究所内
(32) 優先日	平成10年7月15日 (1998.7.15)	(74) 代理人	100079120 弁理士 牧野 逸郎
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 新規なトリスフェノールエーテル類

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 2-ヒドロキシフェニルメチレン基を介して二つのフェノール核が結合するトリスフェニルメタン型のトリスフェノールエーテル類において、フォトレジストなど種々の高分子物質や有機溶剤に溶解性が高く、化学増幅型レジスト組成物の酸分解性溶解抑制剤用に好適な新規化合物を提供する。

【解決手段】 一般式 I のトリスフェノールエーテル類。



(I)

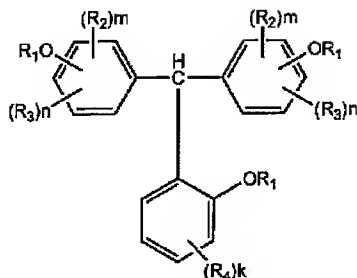
基、 R_2 は C 1 ~ 4 のアルキル基、 R_3 は C 5 又は 6 のシクロアルキル基、 R_4 は C 1 ~ 4 のアルキル基又はアルコキシル基、 m は 0 ~ 3 の整数、 n は 0 ~ 2 の整数、 k は 0 又は 1 を示し、 $0 \leq m + n \leq 3$ である。）

(R_1 は t-ブトキシカルボニルメチル基又はピラニル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】一般式 (I)

【化 1】



(I)

(式中、 R_1 は t -ブトキシカルボニルメチル基又はテトラヒドロピラニル基を示し、 R_2 は炭素数 1~4 のアルキル基を示し、 R_3 は炭素数 5 又は 6 のシクロアルキル基を示し、 R_4 は炭素数 1~4 のアルキル基又はアルコキシ基を示し、 m は 0~3 の整数を示し、 n は 0~2 の整数を示し、 k は 0 又は 1 を示し、 $0 \leq m+n \leq 3$ である。) で表わされるトリスフェノールエーテル類。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なトリスフェノールエーテル類に関し、詳しくは、化学増幅型レジスト用溶解抑制剤として好適に用いることができるトリスフェノール化合物の t -ブトキシカルボニルメチルエーテル又はテトラヒドロピラニルエーテルに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポジ型フォトレジストを用いて、半導体を微細加工することは、広く行なわれているが、このような背景の下に、集積回路は、近年、その集積度を一層高めてきており、超 LSI 等の半導体基板の製造においては、 $0.5 \mu m$ 以下の線幅からなる超微細パターンの加工が必要とされるに至っている。そして、このような解像度を達成するために、フォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長が益々短波長化しており、最近では、遠紫外光やエキシマレーザ光 (XeC1、KrF、ArF 等) の実用化が研究されている。

【0003】しかしながら、従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物とからなるポジ型フォトレジストを遠紫外光やエキシマレーザ光のような放射線を用いてパターン形成すると、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物が上記放射線領域において吸収が強いために、放射線がフォトレジストの層の底部まで到達し難く、正確なパターンが形成されない。

【0004】そこで、このような問題を解決するために、化学増幅型レジスト組成物が提案されている。この化学増幅型レジスト組成物には、従来、2成分系ポジ型フォトレジストと 3成分系ポジ型フォトレジストとが知

られているが、このうち、例えば、3成分系ポジ型フォトレジストは、放射線を吸収して酸を発生する化合物 (酸発生剤) とポリ (p -ヒドロキシスチレン) 等のようなアルカリ可溶性ポリマー (ベースポリマー) とからなるフォトレジストに所謂酸分解性溶解抑制剤を配合してなるものであって、遠紫外光やエキシマレーザ光等の放射線の照射によって露光部の酸発生剤に酸を生成させ、この酸を触媒として、溶解抑制剤に化学反応を起こさせ、かくして、放射線が照射された露光部のみについて、フォトレジストのアルカリ現像液に対する溶解性を増加させて、コントラストの高いポジ画像を形成させるものである。

【0005】上記酸分解性溶解抑制剤としては、基本的な要求特性として、上記遠紫外光やエキシマレーザ光等の放射線の透過性 (即ち、透明性) にすぐれると共に、フォトレジストの溶剤やベースポリマーとの相溶性にすぐれ、しかも、現像時に画像部の耐エッチング性を向上させることが望ましいが、従来、これらすべてを満足させるような溶解抑制剤は知られていない。

【0006】

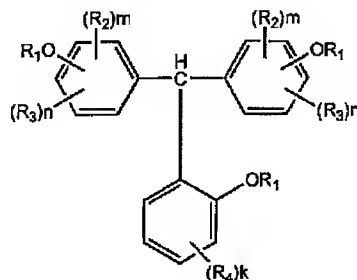
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、化学増幅型レジスト組成物における上述したような問題を解決するために鋭意研究した結果、2-ヒドロキシフェニルメチレン基を介して、二つのフェノール核が結合されるトリスフェニルメタン型のトリスフェノールエーテル類において、上記 2-ヒドロキシフェニルメチレン基を構成するフェノール核の水酸基が t -ブトキシカルボニルメチルエーテル又はテトラヒドロピラニルエーテル構造を有し、かくして、フォトレジストを含む種々の高分子物質や有機溶剤に対する溶解性が高く、化学増幅型レジスト組成物における酸分解性溶解抑制剤として好適に用いることができることを見出して、本発明に至ったものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明による新規なトリスフェノールエーテル類は、一般式 (I)

【0008】

【化 2】



(I)

【0009】(式中、 R_1 は t -ブトキシカルボニルメ

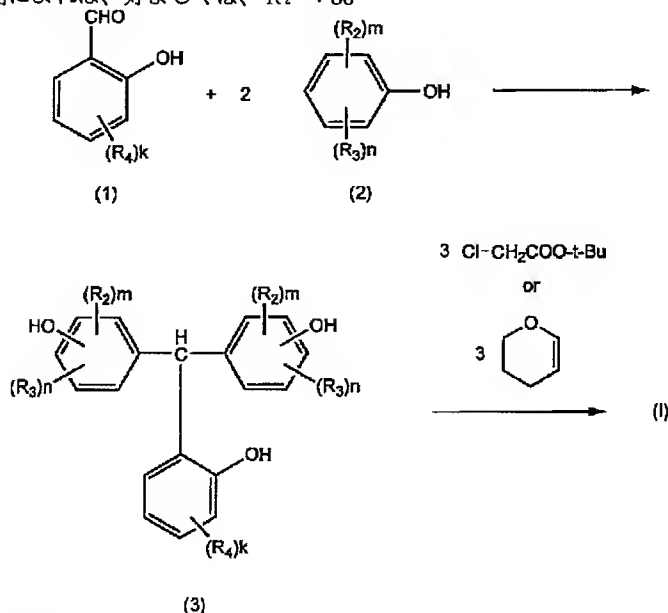
チル基又はテトラヒドロピラニル基を示し、 R_2 は炭素数1~4のアルキル基を示し、 R_3 は炭素数5又は6のシクロアルキル基を示し、 R_4 は炭素数1~4のアルキル基又はアルコキシ基を示し、 m は0~3の整数を示し、 n は0~2の整数を示し、 k は0又は1を示し、 $0 \leq m+n \leq 3$ である。)で表わされることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明による新規なトリスフェノールエーテル類は、上記一般式(I)で表わされ、ここに、 R_1 は t -ブトキシカルボニルメチル基又はテトラヒドロピラニル基を示す。 R_2 は炭素数1~4のアルキル基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、炭素数が3以上のアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。 R_3 は炭素数5又は6のシクロアルキル基を示し、具体的には、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基であり、好ましくは、後者である。また、 OR_1 基は、好ましくは、メチレン基に対して、パラ位又はオルソ位にある。

【0011】 R_4 は炭素数1~4のアルキル基又はアルコキシ基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基のようなアルキル基か、又はメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基又はブトキシ基のようなアルコキシ基であり、これらアルキル基又はアルコキシ基において、アルキル基の炭素数が3以上であるときは、そのアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。 m は0~3の整数を示し、 n は0~2の整数を示し、 k は0又は1を示し、 $0 \leq m+n \leq 3$ である。

【0012】特に、本発明によれば、好ましくは、 R_2 *30



【0015】即ち、先ず、一般式(1)

【0016】

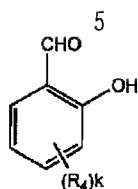
【化4】

*はメチル基であり、 R_3 はシクロヘキシル基であり、 R_4 はメトキシ基である。従って、本発明によるトリスフェノールエーテル類の好ましい具体例として、(1)ビス(2-メチル-4- t -ブトキシカルボニルメチルオキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチル-2- t -ブトキシカルボニルメチルオキシベンゼン、(2)ビス(3-メチル-4- t -ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メチル-3-メトキシ-2- t -ブトキシカルボニルメチルオキシベンゼン、(3)ビス(3,5-ジメチル-4- t -ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メチル-3-エトキシ-2- t -ブトキシカルボニルメチルオキシベンゼン、(4)ビス(3-メチル-4- t -ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メチル-2- t -ブトキシカルボニルメチルオキシベンゼン、(5)ビス(2,3,5-トリメチル-4- t -ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メチル-2- t -ブトキシカルボニルメチルオキシベンゼン、(6)ビス(5-シクロヘキシル-4- t -ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メチル-2- t -ブトキシカルボニルメチルオキシベンゼン、(7)ビス(2- t -ブトキシカルボニルメチルオキシ-3,4,6-トリメチルフェニル)メチル-2- t -ブトキシカルボニルメチルオキシ-3-メチルオキシベンゼン等や、これらに対応するテトラヒドロピラニルエーテルを挙げることができる。

【0013】本発明によるこのようなトリスフェノールエーテル類の製造工程の一例を次のスキームに示す。

【0014】

【化3】

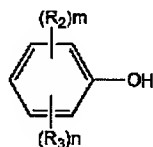


(1)

【0017】(R₄ は炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基を示し、kは0又は1を示す。)で表わされるヒドロキシル基置換ベンズアルデヒド誘導体に酸触媒の存在下に一般式(2)

【0018】

【化5】

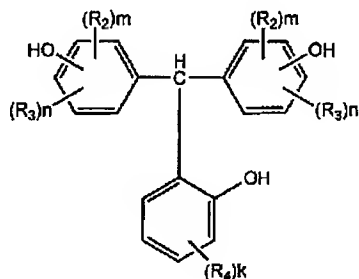


(2)

【0019】(式中、R₂ は炭素数1～4のアルキル基を示し、R₃ は炭素数5又は6のシクロアルキル基を示し、mは0～3の整数を示し、nは0～2の整数を示し、0≤m+n≤3である。)で表わされるフェノール化合物を縮合させて、一般式(3)

【0020】

【化6】



(3)

【0021】(式中R₂、R₃及びR₄は上記と同じである。)で表わされるトリスフェノール化合物を得る(トリスフェノール類製造工程)。

【0022】次いで、このトリスフェノール化合物に炭酸カリウムの存在下にクロロ酢酸t-ブチル又はプロモ酢酸t-ブチルのようなハロゲン化酢酸t-ブチルを反応させることによって、本発明によるトリスフェノール化合物のt-ブトキシカルボニルメチルエーテル(I)を得ることができ、また、酸触媒の存在下に2,3-ジヒドロ-4-H-ピランを反応させることによって、本発明によるトリスフェノール化合物のテトラヒドロピランエーテルを得ることができる(エーテル化工程)。

【0023】トリスフェノール化合物の製造工程において、前記一般式(1)で表わされるヒドロキシル基置換ベンズアルデヒド誘導体としては、例えば、2-ヒドロ

キシベンズアルデヒド(サリチルアルデヒド)、2-ヒドロキシ-3-メトキシアルデヒド、2-ヒドロキシ-3-エトキシアルデヒド等が好ましく用いられる。他方、前記一般式(2)で表わされるフェノール化合物としては、例えば、o-クレゾール、2,6-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,6-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、o-シクロヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール等が好ましく用いられる。

10 【0024】ヒドロキシル基置換ベンズアルデヒド誘導体とフェノール化合物との反応は、通常、無溶剤下又はアルコール溶液中、酸触媒の存在下に、ヒドロキシル基置換ベンズアルデヒド誘導体1モル部に対して、フェノール化合物2モル部以上、通常、2～10モル部、好ましくは、3～6モル部を反応させる。

【0025】上記アルコール溶剤としては、用いる反応原料、得られる生成物の溶解度、反応条件、反応の経済性等を考慮して、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ブチルアルコール等のような低級脂肪族アルコールが好ましく用いられる。特に、メタノールが好ましく用いられる。

【0026】このようなアルコール溶剤は、通常、用いるヒドロキシル基置換ベンズアルデヒド誘導体100重量部に対して、10～1000重量部、好ましくは、40～400重量部の範囲で用いられるが、これに限定されるものではない。

【0027】上記酸触媒としては、反応溶剤であるアルコール溶剤に溶解する酸が好ましく、従って、例えば、塩酸、硫酸、無水硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、シュウ酸、ギ酸、リン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等を好ましい具体例として挙げることができる。このような酸触媒は、例えば、35%塩酸の場合は、ヒドロキシル基置換ベンズアルデヒド誘導体100重量部に対して、1～500重量部、好ましくは、20～100重量部の範囲で用いられる。

【0028】反応は、通常、10℃から80℃、好ましくは、20～60℃にて、窒素気流下に攪拌しながら、2～72時間程度、通常、5～24時間程度行なえばよい。

【0029】反応終了後、得られた反応混合物にアンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリを加えて、酸触媒を中和し、水層を分離し、得られた油層から未反応のフェノール化合物を減圧蒸留により留去した後、得られた蒸留残渣に芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂肪族ケトン又はこれらの2種以上の混合溶剤を晶析溶剤として加え、トリスフェノール化合物を溶解させた後、冷却することによって、目的とするトリスフェノール化合物を晶析させ、かくして、その高純度品を容易

に得ることができる。

【0030】上記晶析溶媒は、晶析条件、精製効果、経済性等を考慮して、芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン、クメン等を挙げることができ、脂肪族炭化水素としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、*n*-デカン、2,2-ジメチルブタン、石油エーテル、石油ベンジン、リグロイン、ケロシン、石油スピリット、石油ナフサ、2-ペンテン、混合ペンテン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等を挙げることができる。また、脂肪族ケトンとしては、例えば、イソプロピルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン等を挙げることができる。

【0031】このような晶析溶剤は、通常、反応混合物100重量部に対して、20~1000重量部、好ましくは、50~500重量部の範囲で加えることによって、反応液から、目的とするトリスフェノール化合物を高純度に晶析させることができる。

【0032】次に、このようにして得られたトリスフェノール化合物に適宜の反応溶剤、例えば、ジメチルホルムアミド中、炭酸カリウムの存在下に、例えば、クロロ酢酸 *t*-ブチルのようなハロゲン化酢酸 *t*-ブチルを反応させることによって、目的とするトリスフェノール化合物の *t*-ブトキシカルボニルメチルエーテルを得ることができる。ハロゲン化酢酸 *t*-ブチルは、トリスフェノール化合物1モル部に対して、通常、3~5モル部の範囲で用いられ、炭酸カリウムは、トリスフェノール化合物1モル部に対して、通常、2~5モル部の範囲で用いられる。反応は、通常、50~120℃の範囲で、数時間、例えば、2~20時間、行なえばよい。

【0033】反応終了後、反応混合物に適宜の有機溶剤、例えば、トルエン、シクロヘキサン等と水とを加え、洗浄し、分液し、必要に応じて、有機層を酸水溶液で洗浄、中和し、有機層から溶剤を留去し、残渣にメタノールのような脂肪族低級アルコールを加えて、晶析させることによって、目的とするトリスフェノール化合物の *t*-ブトキシカルボニルメチルエーテルを得ることができる。

【0034】他方、トリスフェノール化合物のテトラヒドロピラニルエーテルは、トリスフェノール化合物に、例えば、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等のような適宜の反応溶剤中、酸触媒の存在下に2,3-ジヒドロ-4-*H*-ピランを反応させることによって得ることができる。

【0035】2,3-ジヒドロ-4-*H*-ピランは、トリスフェノール化合物1モル部に対して、通常、3~10モル部の範囲で用いられる。酸触媒としては、例えば、*p*-トルエンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム、濃塩酸、硫酸等が用いられ、反応は、例え

ば、0~25℃の範囲の温度で数分から数十時間、行なえばよい。

【0036】反応終了後、反応混合物にアルカリ水溶液を加えて、反応混合物を洗浄、中和した後、分液し、有機層から溶剤を減圧下に留去し、得られた残渣を、例えば、カラム精製することによって、目的とするトリスフェノール化合物のテトラヒドロピラニルエーテルを得ることができる。

【0037】

【発明の効果】以上のように、本発明によるトリスフェノールエーテル類は、2-ヒドロキシフェニルメチレン基を介して、二つのフェノール核が結合されてなるトリスフェニルメタン型のトリスフェノールエーテルにおいて、上記2-ヒドロキシフェニルメチレン基を構成するフェノール核の水酸基が *t*-ブトキシカルボニルメチルエーテル又はテトラヒドロピラニルエーテル構造を有し、かくして、フォトレジスト溶剤やベースポリマーに対する溶解性が高く、化学増幅型レジスト組成物において、酸分解性溶解抑制剤として好適に用いることができる。

【0038】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0039】実施例1

(ビス(2-メチルー4-*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチルー2-*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシベンゼンの合成)
ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)メチルー2-ヒドロキシベンゼン106.5g、ジメチルホルムアミド213g及び炭酸カリウム121.4gをフラスコに仕込み、これにクロロ酢酸 *t*-ブチル114.6gを温度110℃で2時間で滴下した。滴下終了後、反応混合物を110℃で5時間攪拌した。

【0040】反応終了後、反応混合物にトルエン53g、シクロヘキサン53g及び水366gを加え、水洗し、次に、0.5%シュウ酸水溶液120gを加えて中和し、水洗した後、溶媒130gを留去した。得られた残渣にメタノール360gを加えて、晶析させ、濾過して、目的とするビス(2-メチルー4-*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチルー2-*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシベンゼン166.2g(純度98.5%)を淡黄色結晶として得た(収率90.1%)。

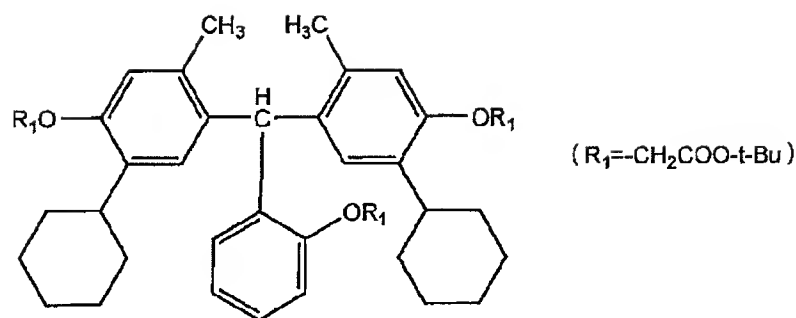
【0041】融点:145.9℃(DSC法)

MS(FD法): M^+ =826

プロトンNMRスペクトル(CDC1₃ 溶媒、300MHz):

【0042】

【化7】



【0043】

* * 【表1】

帰 属	化学シフト (δ)	シグナル	プロトン数
シクロヘキシル	1.15~1.73	m	22
t-ブチル	1.44	s	27
	1.46	s	
メチル	2.13	s	6
メチレン	4.26	s	2
メチレン	4.48	s	4
メチン	6.02	s	1
フェニル	6.47~7.16	m	8

【0044】実施例2

(ビス(2-メチルー4-テトラヒドロピラニルオキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチルー2-テトラヒドロピラニルオキシベンゼンの合成) ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)メチルー2-ヒドロキシベンゼン 24.2 g、酢酸エチル 12.1 g 及び p-トルエンスルホン酸ピリジニウム 0.13 g をフラスコに仕込み、これに 2,3-ジヒドロ-4-H-ピラン 25.6 g と酢酸エチル 75.2 g との混合物を温度 2℃ で 1 時間で滴下した。滴下終了後、反応混合物を室温で 27 時間攪拌した。

【0045】反応終了後、反応混合物に 16% 水酸化ナトリウム水溶液 120 g を加え、洗浄した後、減圧下に溶媒を留去して、目的とするビス(2-メチルー4-テ

※トラヒドロピラニルオキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチルー2-テトラヒドロピラニルオキシベンゼン 83.5% を含む無色ガラス状粉末 32.3 g を得た (収率 73.3%)。この一部をシリカゲルカラム処理して、純度 99.0% の目的物を白色結晶として得た。

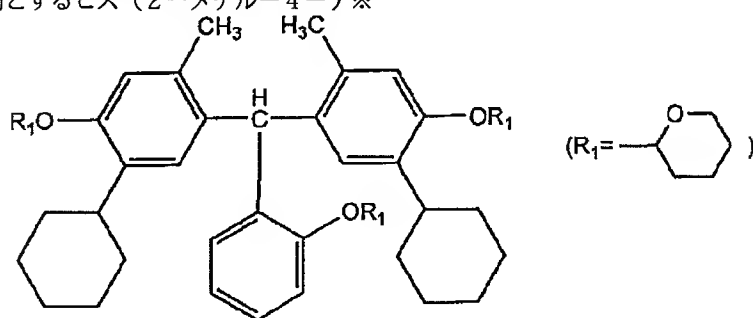
【0046】融点：(ガラス状のため、測定できなかった。)

MS (FD法)：(分解しやすいために、親ピークを検出することができなかった。)

プロトン NMR スペクトル (DMSO-d₆ 溶媒、60 MHz)：

【0047】

【化8】



【0048】

【表2】

11	12
帰 属	化学シフト (δ)
シグナル	プロトン数
シクロヘキシル テトラヒドロピラニル	1.37~3.67
■ s	52 6
メチル	2.14
テトラヒドロピラニル	5.35
■	3
メチン	5.88
s	1
フェニル	6.63~7.13
■	8

【0049】実施例3

(ビス(2-*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ-3,4,6-トリメチルフェニル)メチル-2-*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシ-3-メチルオキシベンゼン)の合成) 2,2'-(2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)メチレン)ビス(2,3,5-トリメチルフェノール) 40.6 g (0.1モル)、ジメチルホルムアミド 122 g 及び炭酸カリウム 55.2 g をフラスコに仕込み、これにクロロ酢酸 *t*-ブチル 75.5 g (0.5モル) を温度 50℃ で滴下した。滴下終了後、反応混合物を 100℃ で 30 時間攪拌した。

【0050】反応終了後、反応混合物にトルエン 40 g、シクロヘキサン 40 g 及び水 220 g を加え、水洗*

10* し、次に、0.5% シュウ酸水溶液 50 g を加えて中和し、水洗した後、溶媒を留去して、目的物 86.3% を含む樹脂状物 25.4 g を得た (収率 30%)。この一部をシリカゲルカラム処理して、純度 88.2% の目的物を得た。

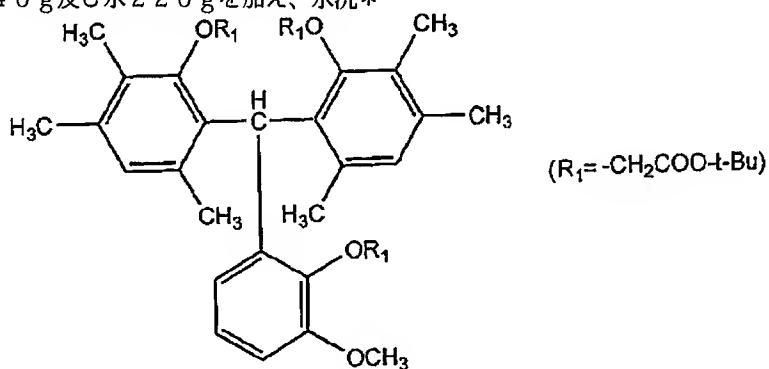
【0051】融点：(ガラス状のため、測定できなかった。)

赤外線吸収スペクトル：図1に示す。

プロトンNMRスペクトル (CDCl₃ 溶媒、400 MHz)：

20 【0052】

【化9】

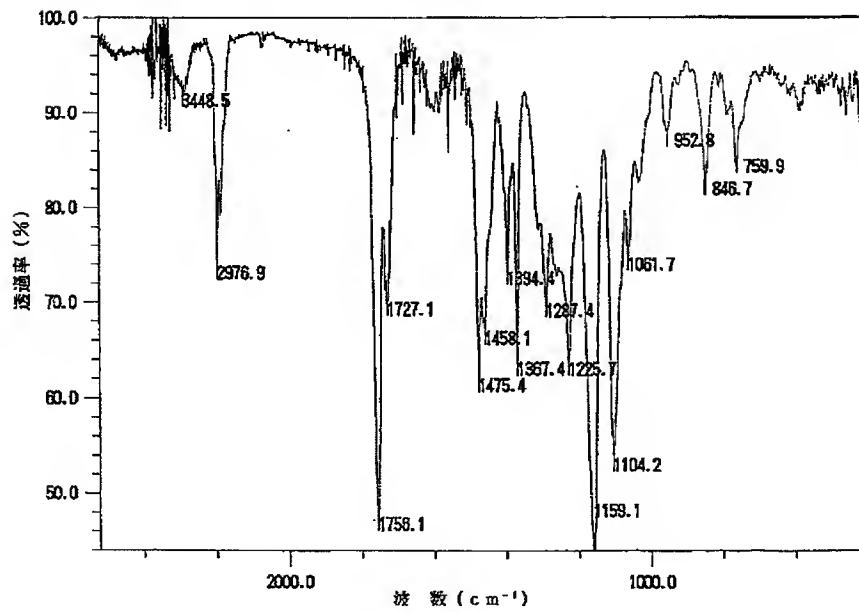


【0053】

【表3】

帰 属	化学シフト (δ)	シグナル	プロトン数
t-ブチル	1.408	s	3
t-ブチル	1.414	s	3
t-ブチル	1.457	s	3
メチル	1.818	s	3
メチル	2.063	s	3
メチル	2.110	s	3
メチル	2.121	s	3
メチル	2.162	s	3
メチル	2.173	s	3
メチレン	2.64~2.76	d (br)	1
メチレン	3.534	d	1
メチレン	3.572	d	1
メチレン	3.70~3.76	d (br)	1
メチレン	3.86~3.94	d (br)	1
メチレン	4.144	d	1
メトキシ	3.730	s	3
メチン	6.298	s	1
フェニル	6.444	q	1
フェニル	6.593	s	1
フェニル	6.717	q	1
フェニル	6.740	s	1
フェニル	6.808	t	1

【図1】



【手続補正書】**【提出日】**平成11年4月7日(1999. 4. 7)**【手続補正1】****【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**図面の簡単な説明**【補正方法】**追加**【補正内容】****【図面の簡単な説明】**

【図1】は、ビス(2-tertブトキシカルボニルメチルオキシ-3,4,6-トリメチルフェニル)メチル-2-tertブトキシカルボニルメチルオキシ-3-メチルオキシベンゼンの赤外線吸収スペクトルである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-086584

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl. C07C 69/712
 C07D309/12
 G03F 7/004
 G03F 7/039

(21)Application number : 11-043177

(71)Applicant : HONSHU CHEM IND CO LTD

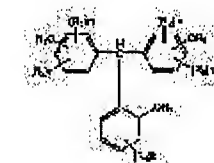
(22)Date of filing : 22.02.1999

(72)Inventor : MIYAGI SACHIKO
 MASUDA TORU

(30)Priority

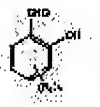
Priority number : 10200737 Priority date : 15.07.1998 Priority country : JP

(54) NEW TRISPENOL ETHERS



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new trisphenol ether having high solubility in various polymer substances including a photoresist and an organic solvent, useful as an acid decomposable dissolution inhibitor for a chemical amplification type resist composition.



SOLUTION: This trisphenol ether is shown by formula I (R1 is t-butoxycarbonylmethyl or tetrahydropyranyl; R2 is a 1-4C alkyl; R3 is a 5-6C cycloalkyl; (m) is 0-3, (n) is 0-2 and $0 \leq m+n \leq 3$; (k) is 0 or 1) such as bis(2-



methyl-4-t-butoxycarbonylmethoxy-5-cyclohexylphenyl)-methyl-2-t-butoxycarbonylmethoxybenzene. The compound of formula I is obtained, for example, by condensing a hydroxyl group-substituted benzaldehyde derivative of formula II (R4 is a 1-4C alkyl or alkoxy) with a phenol compound of formula III in the presence of an acid catalyst to give a trisphenol compound of formula IV and etherifying



the compound.

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

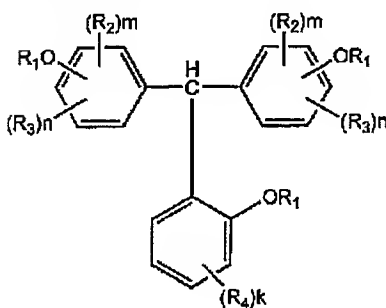
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]General formula (I)

[Formula 1]



(I)

(R_1 among a formula t-butoxy carbonylmethyl group or a tetrahydropyranyl group) [show and] R_2 shows the alkyl group of the carbon numbers 1-4, and R_3 shows the carbon number 5 or the cycloalkyl group of 6, The alkyl group or alkoxy group of the carbon numbers 1-4 is shown, m shows the integer of 0-3, n shows the integer of 0-2, k shows 0 or 1 and R_4 is $0 \leq m+n \leq 3$. Tris phenol ether expressed

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to t-butoxy carbonylmethyl ether or tetrahydropyranyl ether of a tris phenolic compound which can be conveniently used as a dissolution inhibitor for chemical amplification type resist in detail about new tris phenol ether.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although carrying out micro processing of the semiconductor is conventionally performed widely using positive type photoresist, the integrated circuit has been raising the degree of location further under such a background in recent years.

In manufacture of semiconductor substrates, such as very large scale integration, processing of a super-minute pattern which consists of line width of 0.5 micrometer or less has come to be needed. And in order to attain such resolution, the using wavelength of the exposure device used for photo lithography is carrying out short wavelength formation increasingly, and, these days, utilization of far ultraviolet light or excimer laser beams (XeCl, KrF, ArF, etc.) is studied.

[0003] However, if pattern formation of the positive type photoresist which consists of conventional novolak resin and naphthoquinonediazide compound is carried out using radiation like far ultraviolet light or an excimer laser beam, Since novolak resin and the naphthoquinonediazide compound of absorption are strong in the above-mentioned radiation field, radiation cannot reach easily to the pars basilaris ossis occipitalis of the layer of photoresist, and an exact pattern is not formed.

[0004] Then, in order to solve such a problem, the chemical amplification type resist composition is proposed. Although two-component system positive type photoresist and 3 component-system positive type photoresist are conventionally known by this chemical amplification type resist composition, Among these, for example, 3 component-system positive type photoresist, It is what blends what is called an acidolysis nature dissolution inhibitor with the photoresist which consists of a compound (acid generator) which absorbs radiation and generates acid, and alkali solubility polymer (base polymer), such as poly (p-hydroxystyrene), By the exposure of radiation, such as far ultraviolet light and an excimer laser beam, make the acid generator of an exposure part generate acid, and this acid is made into a catalyst, Make a dissolution inhibitor cause a chemical reaction, the solubility over the alkali developing solution of photoresist is made to increase in this way only about the exposure part with which radiation was irradiated, and the high positive picture of contrast is made to form.

[0005] As the above-mentioned acidolysis nature dissolution inhibitor, as fundamental demand characteristics, excel in the permeability (namely, transparency) of radiation, such as the above-mentioned far ultraviolet light and an excimer laser beam, and. It excels in the solvent of photoresist, or compatibility with base polymer, and moreover, although it is desirable to raise the etching-proof nature of a picture part at the time of development, a dissolution inhibitor to which these [all] are satisfied is not known conventionally.

[0006]

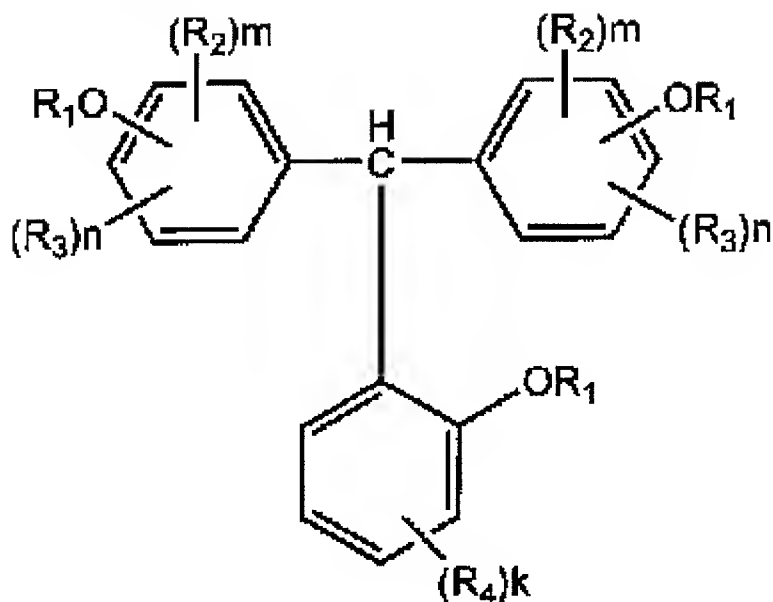
[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order that this invention persons may solve a problem in a chemical amplification type resist composition which was mentioned above, as a result of inquiring wholeheartedly, via 2-hydroxyphenyl methylene group, In the tris phenylmethane type tris phenol ether with which it comes to combine two phenol nuclei, The hydroxyl group of the phenol nucleus which constitutes the above-mentioned 2-hydroxyphenyl methylene group has t-butoxy carbonylmethyl ether or tetrahydropyranyl ether structure, and it in this way, It finds out that the solubility over the various polymeric materials and organic solvents containing photoresist can be highly used conveniently as an acidolysis nature dissolution inhibitor in a chemical amplification type resist composition, and results in this invention.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The new tris phenol ether by this invention is general formula (I).

[0008]

[Formula 2]



(I)

[0009] (R_1 among a formula t-butoxy carbonylmethyl group or a tetrahydropyranyl group) [show and] R_2 shows the alkyl group of the carbon numbers 1-4, and R_3 shows the carbon number 5 or the cycloalkyl group of 6, The alkyl group or alkoxyl group of the carbon numbers 1-4 is shown, m shows the integer of 0-3, n shows the integer of 0-2, k shows 0 or 1 and R_4 is $0 \leq m+n \leq 3$. It is expressed.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The new tris phenol ether by this invention is expressed with the above-mentioned general formula (I), and R_1 shows t-butoxy carbonylmethyl group or a tetrahydropyranyl group here. R_2 may show the alkyl group of the carbon numbers 1-4, and may specifically be a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or a butyl group, and straight chain shape or branched-chain may be sufficient as the alkyl group whose carbon number is three or more. The carbon number 5 or the cycloalkyl group of 6 is shown, and R_3 is a cyclopentyl group or a cyclohexyl group, and, specifically, is the latter preferably. OR_1 group is at least in the para position or orthochromatic to a methylene group preferably.

[0011] R_4 is shown and the alkyl group or alkoxyl group of the carbon numbers 1-4 specifically, In [are an alkoxyl group like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an alkyl group like a butyl group or a methoxyl group, ethoxyl propoxyl, or a butoxyl group, and] these alkyl groups or an ARUKOSHIKIRU group, When the carbon number of an alkyl group is three or more, straight chain shape or branched-chain may be sufficient as the alkyl group. m shows the integer of 0-3, n shows the integer of 0-2, and k shows 0 or 1 and is $0 \leq m+n \leq 3$.

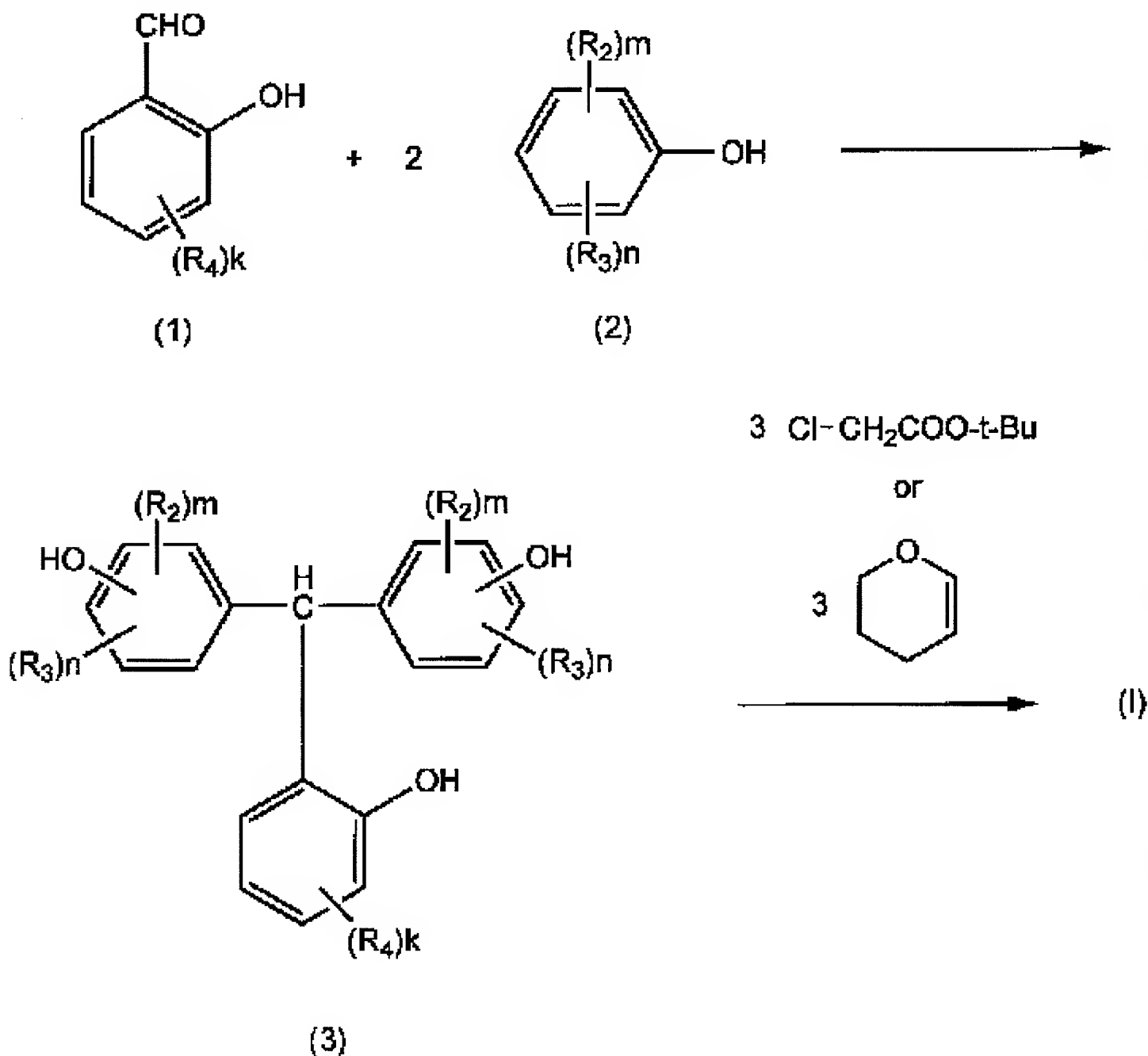
[0012] Especially according to this invention, preferably, R_2 is a methyl group, R_3 is a cyclohexyl group and R_4 is a methoxyl group. Therefore, as a desirable example of the tris phenol ether by this invention, (1) Bis(2-methyl-4-t-butoxy carbonylmethyl oxy-5-cyclohexylphenyl)methyl-2-t-butoxy carbonylmethyl oxybenzene, (2) Bis(3-methyl-4-t-butoxy carbonylmethyl oxyphenyl)methyl-3-methoxy-2-t-butoxy

carbonylmethyl oxybenzene, (3) Bis(3,5-dimethyl-4-t-butoxy carbonylmethyl oxyphenyl)methyl-3-ethoxy-2-t-butoxy carbonylmethyl oxybenzene, (4) Bis(3-methyl-4-t-butoxy carbonylmethyl oxyphenyl)methyl-2-t-butoxy carbonylmethyl oxybenzene, (5) Bis(2,3,5-trimethyl-4-t-butoxy carbonylmethyl oxyphenyl)methyl-2-t-butoxy carbonylmethyl oxybenzene, (6) Bis(5-cyclohexyl-4-t-butoxy carbonylmethyl oxyphenyl)methyl-2-t-butoxy carbonylmethyl oxybenzene, (7) Bis(2-t-butoxy carbonylmethyl oxy-3,4,6-trimethyl phenyl)methyl-2-t-butoxy carbonylmethyl oxy-3-methoxybenzene etc. and the tetrahydropyranyl ether corresponding to these can be mentioned.

[0013] An example of the manufacturing process of such tris phenol ether by this invention is shown in the following scheme.

[0014]

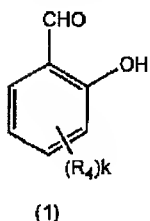
[Formula 3]



[0015] That is, it is a general formula (1) first.

[0016]

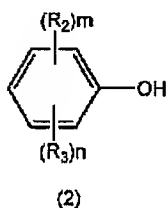
[Formula 4]



[0017] (R_4 shows the alkyl group or alkoxy group of the carbon numbers 1–4, and k shows 0 or 1.) — the hydroxyl substitution benzaldehyde derivative expressed — the bottom of existence of an acid catalyst — general formula (2)

[0018]

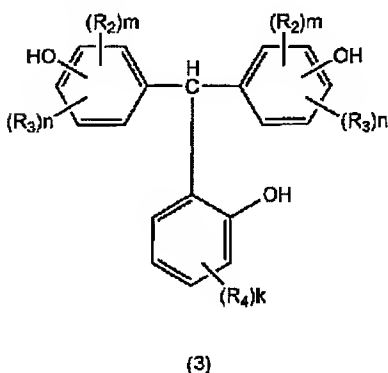
[Formula 5]



[0019] (R_2 shows the alkyl group of the carbon numbers 1–4 among a formula, R_3 shows the carbon number 5 or the cycloalkyl group of 6, m shows the integer of 0–3, and n shows the integer of 0–2 and is $0 \leq m+n \leq 3$.) — making the phenolic compound expressed condense — general formula (3)

[0020]

[Formula 6]



[0021] (R_2 in a formula, R_3 , and R_4 are the same as the above.) — the tris phenolic compound expressed is obtained (tris phenols manufacturing process).

[0022] Subsequently, by making halogenation acetic acid *t*-butyl like *tert* butyl chloroacetate or bromoacetic acid *t*-butyl react to this tris phenolic compound under existence of potassium carbonate, By being able to obtain *t*-butoxy carbonylmethyl ether (I) of the tris phenolic compound by this invention, and making

2,3-dihydro-4-H-Piran react under existence of an acid catalyst, The tetrahydropyranyl ether of the tris phenolic compound by this invention can be obtained (etherification process).

[0023]In the manufacturing process of a tris phenolic compound, as a hydroxyl substitution benzaldehyde derivative expressed with said general formula (1), For example, 2-hydroxybenzaldehyde (salicylaldehyde), 2-hydroxy-3-methoxy aldehyde, 2-hydroxy-3-ethoxyaldehyde, etc. are used preferably. On the other hand, as a phenolic compound expressed with said general formula (2), For example, o-cresol, a 2,6-xlenol, 3,5-xlenol, 2,3,6-trimethyl phenol, 2,3,5-trimethyl phenol, o-cyclohexylphenol, 2-cyclohexyl-5-methyl phenol, etc. are used preferably.

[0024]A reaction of a hydroxyl substitution benzaldehyde derivative and a phenolic compound, usually -- receiving 1 mol of hydroxyl substitution benzaldehyde derivative part under existence of an acid catalyst the bottom of a non-solvent, or among an alcoholic solvent -- more than 2 mol of phenolic compound part -- usually -- a 2-10-mol part -- a 3-6-mol part is made to react preferably

[0025]As the above-mentioned alcoholic solvent, solubility of reaction raw materials to be used and output acquired, a reaction condition, the economical efficiency of a reaction, etc. are taken into consideration, Lower aliphatic alcohol, such as methanol, ethanol, isopropyl alcohol, n-propyl alcohol, t-butyl alcohol, isobutyl alcohol, and n-butyl alcohol, is used preferably. In particular, methanol is used preferably.

[0026]Although such an alcoholic solvent is usually preferably used in the range of 40 to 400 weight section ten to 1000 weight section to hydroxyl substitution benzaldehyde derivative 100 weight section to be used, it is not limited to this.

[0027]Acid which dissolves in an alcoholic solvent which is a reaction solvent as the above-mentioned acid catalyst is preferred, Therefore, for example, chloride, sulfuric acid, a sulfuric anhydride, p-toluenesulfonic acid, methanesulfonic acid, trifluoromethanesulfonic acid, oxalic acid, formic acid, phosphoric acid, trichloroacetic acid, trifluoroacetic acid, etc. can be mentioned as a desirable example. In the case of 35% chloride, such an acid catalyst is preferably used in the range of 20 to 100 weight section one to 500 weight section to hydroxyl substitution benzaldehyde derivative 100 weight section, for example.

[0028]What is necessary is just to usually perform 80 ** of reactions preferably from 10 ** for about 5 to 24 hours for about 2 to 72 hours, stirring under a nitrogen air current at 20-60 **.

[0029]Alkali, such as an ammonia solution and sodium hydroxide solution, is added to an obtained reaction mixture after ending reaction, After distilling an unreacted phenolic compound out of an oil reservoir obtained by neutralizing an acid catalyst and separating a water layer by distillation under reduced pressure, After adding aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, aliphatic series ketone, or two or more sorts of these partially aromatic solvents to obtained bottoms as a crystallization solvent and dissolving a tris phenolic compound, by cooling, Crystallization of the target tris phenolic compound can be carried out, and the high grade article can be obtained easily in this way.

[0030]In consideration of crystallization conditions, the refining effects, economical efficiency, etc., the above-mentioned crystallization solvent as aromatic hydrocarbon, For example, can mention toluene, xylene, a cumene, etc. and as aliphatic hydrocarbon, For example, n-pentane, n-hexane, an isohexane, n-heptane, N-octane, isooctane, n-Deccan, 2,2-dimethylbutane, petroleum ether, petroleum benzine, ligroin, kerosene, petroleum spirit, petroleum naphtha, 2-pentene, a mixed pentene, cyclohexane, a methylcyclohexane, etc. can be mentioned. As aliphatic series ketone, isopropyl ketone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone,

diisopropyl ketone, etc. can be mentioned, for example.

[0031] Such a crystallization solvent can usually carry out crystallization of the tris phenolic compound made into the purpose to a high grade from reaction mixture by adding in the range of 50 to 500 weight section preferably 20 to 1000 weight section to reaction mixture 100 weight section.

[0032] Next, a reaction solvent proper to a tris phenolic compound produced by doing in this way, For example, t-butoxy carbonylmethyl ether of a tris phenolic compound made into the purpose can be obtained among dimethylformamide by, for example, making halogenation acetic acid t-butyl like tert butyl chloroacetate react under existence of potassium carbonate. Halogenation acetic acid t-butyl is usually used in the range of a 3-5-mol part to 1 mol of tris phenolic compound part, and potassium carbonate is usually used in the range of a 2-5-mol part to 1 mol of tris phenolic compound part. A range of a reaction is 50-120 **, and what is necessary is just to usually perform it for 2 to 20 hours for several hours, for example.

[0033] A proper organic solvent, for example, toluene, cyclohexane, etc. and water are added to a reaction mixture after ending reaction, Wash and separate liquids, accept necessity, an acid aqueous solution washes an organic layer, neutralize, distill a solvent out of an organic layer, and to residue aliphatic series lower alcohol like methanol in addition, by carrying out crystallization, t-butoxy carbonylmethyl ether of the target tris phenolic compound can be obtained.

[0034] On the other hand, tetrahydropyranyl ether of a tris phenolic compound, It can obtain by, for example, making 2,3-dihydro-4-H-Piran react to a tris phenolic compound under existence of an acid catalyst among proper reaction solvents, such as ethyl acetate, a tetrahydrofuran, and methyl ethyl ketone.

[0035] 2,3-dihydro-4-H-Piran is usually used in the range of a 3-10-mol part to 1 mol of tris phenolic compound part. What is necessary is to use p-toluenesulfonic acid, p-toluenesulfonic-acid pyridinium, concentrated hydrochloric acid, sulfuric acid, etc., and just to perform a reaction from several minutes at temperature of the range of 0-25 ** as an acid catalyst, for tens hours, for example.

[0036] An alkaline aqueous solution to a reaction mixture after ending reaction in addition, by separating liquids and carrying out column purification of the residue obtained from an organic layer by distilling off under decompression of a solvent, for example, after washing a reaction mixture and neutralizing, Tetrahydropyranyl ether of the target tris phenolic compound can be obtained.

[0037]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the tris phenol ether by this invention. In the tris phenylmethane type tris phenol ether in which it comes to combine two phenol nuclei via 2-hydroxyphenyl methylene group, The hydroxyl group of the phenol nucleus which constitutes the above-mentioned 2-hydroxyphenyl methylene group has t-butoxy carbonylmethyl ether or tetrahydropyranyl ether structure, and it in this way, The solubility over a photoresist solvent or base polymer is high, and it can use conveniently as an acidolysis nature dissolution inhibitor in a chemical amplification type resist composition.

[0038]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited at all by these examples.

[0039] Example 1. (A screw.) (2-methyl-4-t-butoxy carbonylmethyl oxy-5-cyclohexylphenyl) 106.5g of synthetic bis(5-cyclohexyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)methyl-2-hydroxybenzene of methyl-2-t-butoxy

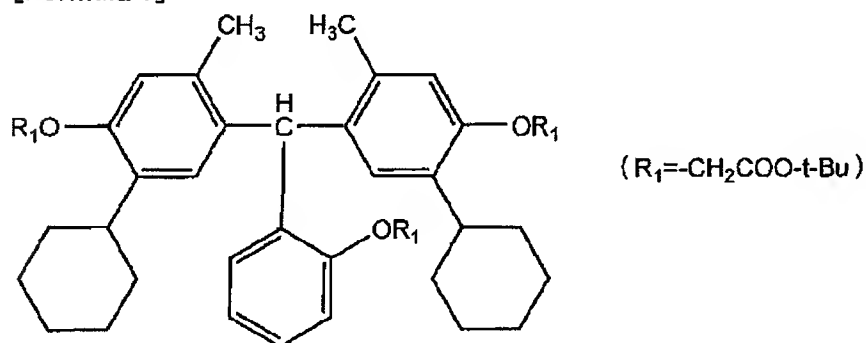
carbonylmethyl oxybenzene. 213g of dimethylformamide and the potassium carbonate 121.4g were taught to the flask, and 114.6 g of tert butyl chloroacetate was dropped at this at the temperature of 110 ** in 2 hours. The reaction mixture was stirred at 110 ** after the end of dropping for 5 hours.

[0040]After having added and rinsed 53 g of toluene, the cyclohexane 53g, and the water 366g to the reaction mixture after ending reaction, next having added the oxalic acid solution 120g 0.5%, neutralizing and rinsing, the solvent 130g was distilled off. Add and carry out crystallization of the methanol 360g to the obtained residue, and it filters, 166.2 g (98.5% of purity) of target bis(2-methyl-4-t-butoxy carbonylmethyl oxy-5-cyclohexylphenyl)methyl-2-t-butoxy carbonylmethyl oxybenzene was obtained as a light yellow crystal (90.1% of yield).

[0041]Melting point: 145.9 ** (the DSC method)

MS(the FD method): $M^+=826$ proton NMR spectrum (a $CDCl_3$ solvent, 300 MHz) : [0042]

[Formula 7]



[0043]

[Table 1]

帰 属	化学シフト (δ)	シグナル	プロトン数
シクロヘキシル	1.15~1.73	m	22
t-ブチル	1.44	s	27
	1.46	s	
メチル	2.13	s	6
メチレン	4.26	s	2
メチレン	4.48	s	4
メチン	6.02	s	1
フェニル	6.47~7.16	m	8

[0044]Example 2. (Composition of bis(2-methyl-4-tetrahydropyranyloxy 5-cyclohexylphenyl)methyl-2-tetrahydropyranyl oxybenzene) 24.2 g of bis(5-cyclohexyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)methyl-2-hydroxybenzene, The ethyl acetate 121g and 0.13 g of p-toluenesulfonic-acid pyridinium were taught to the flask, and the mixture of 25.6 g of 2,3-dihydro-4-H-Piran and the ethyl acetate 75.2g was dropped at this at the temperature of 2 ** in 1 hour. The reaction mixture was stirred at the room temperature after the end of dropping for 27 hours.

[0045]Add the sodium hydroxide solution 120g to a reaction mixture 16% after ending reaction, and after

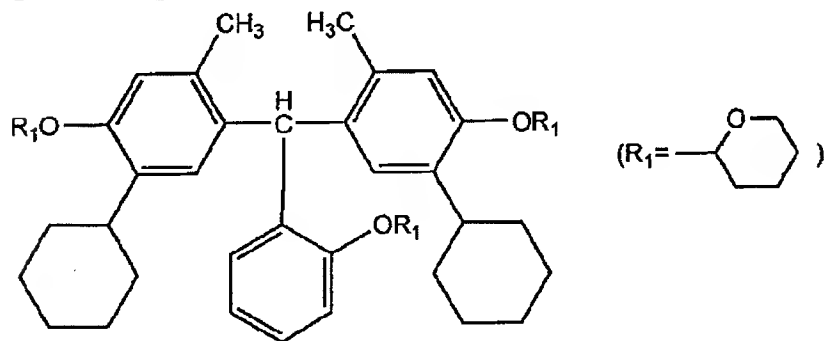
washing, a solvent is distilled off under decompression, The white flint-like powder 32.3g containing the target bis(2-methyl-4-tetrahydropyranyloxy 5-cyclohexylphenyl)methyl-2-tetrahydropyranyl oxybenzene 83.5% was obtained (73.3% of yield). Silica gel column processing of this part was carried out, and the object of 99.0% of purity was obtained as white crystals.

[0046]Melting point : (since it was vitrified, it was not able to measure.)

MS (the FD method) : (since it was easy to decompose, a parent peak was not able to be detected.)

Proton NMR spectrum (a DMSO- d_6 solvent, 60 MHz) : [0047]

[Formula 8]



[0048]

[Table 2]

帰 属	化学シフト (δ)	シグナル	プロトン数
シクロヘキシル	1.37~3.67	m	52
テトラヒドロピラニル			
メチル	2.14	s	6
テトラヒドロピラニル	5.35	m	3
メチン	5.88	s	1
フェニル	6.63~7.13	m	8

[0049]Example 3. (A screw.) (2-t-butoxy carbonylmethyl oxy-3,4,6-trimethyl phenyl) The synthetic 2,2'-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl) (methylene) screw of methyl-2-t-butoxy carbonylmethyl oxy-3-methoxybenzene. (2,3,5-trimethyl phenol) 40.6 g (0.1 mol), 122g of dimethylformamide, and the potassium carbonate 55.2g were taught to the flask, and 75.5 g (0.5 mol) of tert butyl chloroacetate was dropped at this at the temperature of 50 **. The reaction mixture was stirred at 100 ** after the end of dropping for 30 hours.

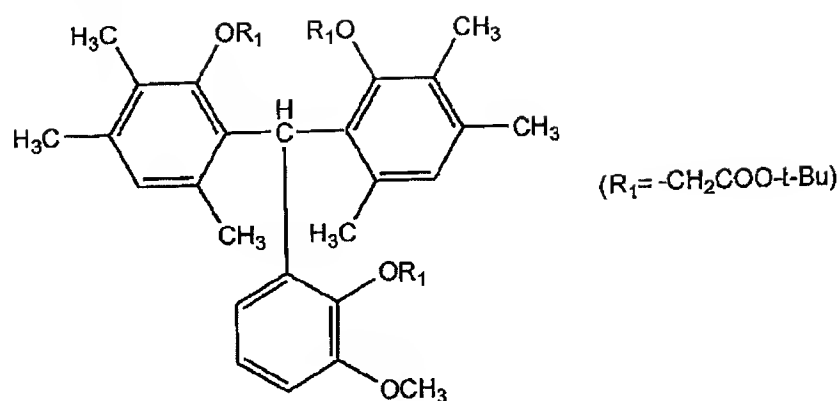
[0050]After having added and rinsed 40 g of toluene, the cyclohexane 40g, and the water 220g to the reaction mixture after ending reaction, next having added the oxalic acid solution 50g 0.5%, neutralizing and rinsing, the solvent was distilled off and the resin-like thing 25.4g containing 86.3% of an object was obtained (30% of yield). Silica gel column processing of this part was carried out, and the object of 88.2% of purity was obtained.

[0051]Melting point : (since it was vitrified, it was not able to measure.)

Infrared absorption spectrum: It is shown in drawing 1.

Proton NMR spectrum (a $CDCl_3$ solvent, 400 MHz) : [0052]

[Formula 9]



[0053]

[Table 3]

帰 属	化学シフト (δ)	シグナル	プロトン数
t-ブチル	1.408	s	3
t-ブチル	1.414	s	3
t-ブチル	1.457	s	3
メチル	1.818	s	3
メチル	2.063	s	3
メチル	2.110	s	3
メチル	2.121	s	3
メチル	2.162	s	3
メチル	2.173	s	3
メチレン	2.64~2.76	d (br)	1
メチレン	3.534	d	1
メチレン	3.572	d	1
メチレン	3.70~3.76	d (br)	1
メチレン	3.86~3.94	d (br)	1
メチレン	4.144	d	1
メトキシ	3.730	s	3
メチン	6.298	s	1
フェニル	6.444	q	1
フェニル	6.593	s	1
フェニル	6.717	q	1
フェニル	6.740	s	1
フェニル	6.808	t	1

[Translation done.]